

537,484

03 JUN 2004
(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

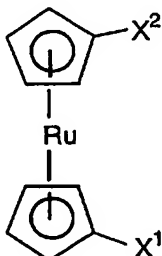
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/050947 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 16/18, (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011848
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 17 日 (17.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-350951 2002 年 12 月 3 日 (03.12.2002) JP
特願2003-282385 2003 年 7 月 30 日 (30.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 10 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 酒井 達也 (SAKAI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
岡田 幸子 (OKADA, Sachiko) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
松木 安生 (MATSUKI, Yasuo) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUTHENIUM COMPOUND AND PROCESS FOR PRODUCING METALLIC RUTHENIUM FILM

(54) 発明の名称: ルテニウム化合物および金属ルテニウム膜の製造法



...(1)

(57) Abstract: A ruthenium compound capable of forming filmy metallic ruthenium of good quality; and a process for producing a metallic ruthenium film which comprises using the ruthenium compound to produce the film by chemical vapor deposition. The ruthenium compound as a material for chemical vapor deposition is represented by, e.g., the following formula (1).

WO 2004/050947 A1

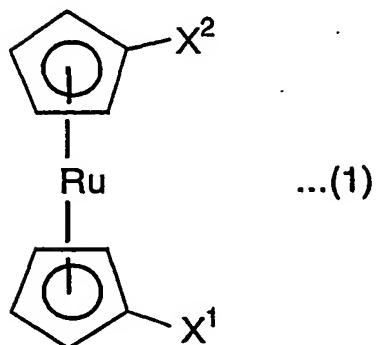
[続葉有]



(57) 要約:

良質の膜状金属ルテニウムを得ることができるルテニウム化合物およびそれを用いて化学気相成長方法により金属ルテニウム膜を製造する方法を提供すること。

化学気相成長材料であるルテニウム化合物は、例えば下記式（１）で表される。



明 細 書

ルテニウム化合物および金属ルテニウム膜の製造法

5 技術分野

本発明は化学的気相成長のためのルテニウム化合物およびそれを用いて化学気相成長法により金属ルテニウム膜を製造する方法に関する。

背景技術

- 10 従来、DRAM (Dynamic Random Access Memory) は、酸化ケイ素と窒化ケイ素の積層膜 (ON膜) がキャパシタ絶縁膜用の誘電体として用いられ、メモリセル構造の3次元化によって容量の確保が図られてきた。しかし、最近のDRAMの急速な高集積化と微細化に伴い、従来法でメモリセル容量を確保することが困難になってきている。
- 15 そこで、近年はさらなる微細化に向けて、ON膜に比べて誘電率が非常に高いペロブスカイト型の結晶構造を有するチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、PZT等の材料が検討されている。しかし、このような高誘電率材料をキャパシタの絶縁膜に用いても、電極-誘電体界面に低誘電率層が形成される場合があり、キャパシタ容量を高めるに際して障害となっていた。この低誘電率層は、
- 20 誘電体層から電極材料への酸素原子の移動によって形成されと考えられている。そこで、誘電体層からの酸素を取り込みにくい電極材料として、白金、ルテニウムを、また、酸化物自体が導電性を有するものとして、酸化ルテニウムを利用することが検討されている。これらのうち白金膜は、ドライエッチングによる加工が困難であるのに対して、金属ルテニウム膜あるいは酸化ルテニウム膜は比較的
- 25 容易にドライエッチングにより加工することができ、ペロブスカイト型構造の誘電体を絶縁膜に有するキャパシタの電極として好適に用い得ることが知られている。

上記の金属ルテニウム膜の形成には、従来スパッタリング法が多く用いられて

きたが、近年、より微細化した構造や、量産性への対応として、化学気相成長法の検討が行われている（例えば、特開平11-340435号公報、特開2002-161367号公報、特開2002-212112号公報、特表2002-523634号公報、特開2002-69639号公報参照。）。

- 5 しかし、一般に化学気相成長法で形成した金属膜は微結晶の集合状態が疎であるなど表面モフォロジーが悪く、これをキャパシタの電極として用いると電界集中によるリーク電流の増大が生じる。また、微細化を実現するために膜厚を極めて薄い電極を形成しようとする、均一の膜とはならず島状に金属部分が点在する欠陥を有する膜しか形成できずに電気伝導性に劣ることとなり、これをキャパシタ電極として用いるとキャパシタ面積を稼ぐことができず、キャパシタ動作に必要な容量が確保できないという問題が生じる。
- 10

近年、上記モルフォロジーの問題を解決する手段として、ビス（ジピパロイルメタナート）ルテニウムやルテノセン・ビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウムを化学気相成長材料に用いた検討が行われている（例えば、特開平0

15 6-283438号公報、特開平11-35589号公報、特開2002-114795号公報参照。）。

- しかし、これらの化学気相成長材料を用いた手法では、モルフォロジーや立体基板のステップカバレッジの問題は向上するが、膜の導電性がスパッタ法などにより形成されたルテニウム膜より劣り、さらには成膜されたルテニウム膜中の不純物が多い問題点もあるため、これらを原料として化学気相成長法により形成されたルテニウム膜をDRAM用の電極として用いると、DRAM性能が不足する問題がある。
- 20

発明の開示

- 25 発明が解決しようとする課題

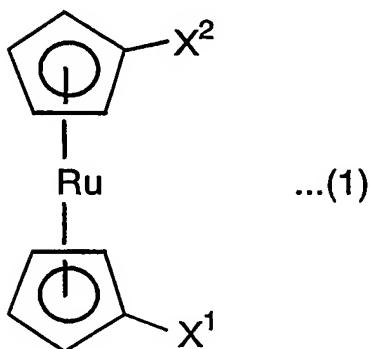
本発明は上記問題に鑑みなされたもので、その目的は良質の膜状の金属ルテニウムを得ることができる化学的気相成長のためのルテニウム化合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記ルテニウム化合物を用いて金属ルテニウム膜を製造する方法を提供することにある。

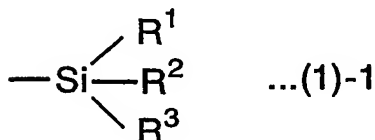
本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

5 課題を解決するための手段

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、下記式(1)

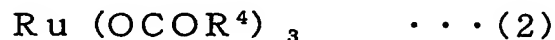


- 10 ここで、 X^1 および X^2 は、互に独立に、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基または下記式(1)-1



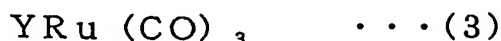
- 15 ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互に独立に、炭素数1～10の炭化水素基である、

で表される基である、但し X^1 および X^2 が共に水素原子であることはない、
で表される化合物、下記式(2)



- 20 ここで、 R^4 はトリフルオロメチル基または炭素数1～10の炭化水素基であり、
3つの R^4 は互に同一であっても異なってもよい、

で表される化合物、下記式 (3)



ここで、Yはシクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘプタジエニル、シクロオクタジエニル、プタジエニルまたは2, 3-ジメチルー1, 3-
5 プタジエニル基である、

で表される化合物および下記式 (4)



ここで、Yの定義は上記式 (3) に同じであり、Lはカルボニル基、メチル基またはエテニル基であり、nは1~4の整数でありそしてmは0~2の整数である、
10 但しn+m=3または4であり、mが2のときは2つのLは同一でも異なってもよい、

で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる、化学的気相成長のためのルテニウム化合物によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明のル
15 テニウム化合物から化学的気相成長法により金属ルテニウム膜を製造する方法によって達成される。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のルテニウム化合物は、上記式 (1)、(2)、(3) または (4) で表される。

20 上記式 (1) において、 X^1 または X^2 を有するシクロペンタジエニル基は η^5 -配位をしているものと理解されるべきである。

上記式 (2) において、Rは炭素数1~10の炭化水素基またはトリフルオロメチル基であり、好ましくは炭素数1~8のアルキル基またはトリフルオロメチル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、2-エチルヘキシル基または
25 はトリフルオロメチル基である。

上記式 (3) および (4) において、Yはシクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘプタジエニル基、シクロオクタジエニル基、プタジエニル基または2, 3-ジメチルー1, 3-プタジエニル基である。シクロペンタ

ジエニル基は η^5 -配置をしていると理解されるべきであり、Yのその他の基は非共役四電子配位をしていると理解されるべきである。

Yは好ましくはシクロペンタジエニル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、1, 4-シクロヘキサジエニル基、1, 3-シクロオクタジエニル基、1, 4-シクロオクタジエニル基または2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であり、これらのうち、シクロペンタジエニル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、1, 4-シクロヘキサジエニル基または2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であることがより好ましく、シクロペンタジエニル基または2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であることがさらに好ましい。上記式(4)において、Lはカルボニル基、メチル基またはエテニル基であり、カルボニル基またはメチル基であることが好ましく、カルボニル基であることがさらに好ましい。

上記式(1)、(2)、(3)または(4)で表されるルテニウム化合物のうち、上記式(1)、(3)または(4)で表される化合物が好ましく、特にビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(フルオロシクロペンタジエニル)ルテニウム、シクロオクタジエニルトリカルボニルルテニウム、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ルテニウム、シクロペンタジエニルルテニウムテトラヒドリド、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニルルテニウムテトラヒドリド、シクロペンタジエニルカルボニルルテニウムジヒドリドまたは2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニルカルボニルルテニウムジヒドリドであることが好ましい。

これらの化合物は化学気相成長材料としては単独で、または2種以上を混合して使用することができる。1種類の化学気相成長材料を単独で使用するが好ましい。

本発明の化学的気相成長方法は上記のルテニウム化合物を使用することを特徴とする。

本発明の化学的気相成長方法は、上記のルテニウム化合物を使用する他は、公知の方法を使用できるが、例えば次のようにして実施することができる。

(1) 本発明のルテニウム化合物を気化せしめ、次いで(2) 該気体を加熱し

て、上記化学気相成長材料としてのルテニウム化合物を熱分解せしめて基体上にルテニウムを堆積せしめる。なお、上記工程（１）において、本発明のルテニウム化合物の分解を伴っても本発明の効果を減殺するものではない。

ここで使用できる基体としては、例えば、ガラス、シリコン半導体、石英、金属、金属酸化物、合成樹脂等適宜の材料を使用できるが、ルテニウム化合物を熱分解せしめる工程温度に耐えられる材料であることが好ましい。

上記工程（１）において、ルテニウム化合物を気化せしめる温度としては、好ましくは５０～４００℃であり、さらに好ましくは１００～３５０℃である。

上記工程（２）において、ルテニウム化合物を熱分解せしめる温度としては、好ましくは８０～５００℃であり、さらに好ましくは１００～４００℃である。この熱分解温度は、上記基体を予め熱しておくことで実現することができる。

本発明のルテニウム化合物として、上記式（１）で表される化合物を使用する場合には、熱分解温度としては１５０～４５０℃が好ましく、さらに好ましくは１８０～４００℃である。

本発明のルテニウム化合物として、上記式（２）で表される化合物を使用する場合には、熱分解温度としては２００～５００℃が好ましく、さらに好ましくは２５０～４５０℃である。

本発明のルテニウム化合物として、上記式（３）で表される化合物を使用する場合は、熱分解温度としては８０～５００℃が好ましく、さらに好ましくは１００～４００℃である。

本発明のルテニウム化合物として、上記式（４）で表される化合物を使用する場合には、熱分解温度としては１００～４００℃が好ましく、さらに好ましくは１５０～３５０℃である。

本発明の化学的気相成長方法は、不活性気体の存在下もしくは不存在下並びに還元性気体の存在下もしくは不存在下のいずれの条件下でも実施することができる。また、不活性気体および還元性気体の両者が存在する条件で実施してもよい。ここで不活性気体としては、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられる。また、還元性気体としては、例えば水素、アンモニア等を挙げることができる。

また、本発明の化学的気相成長方法は、加圧下、常圧下および減圧下のいずれの条件でも実施することができるが、常圧下または減圧下で実施することが好ましく、15,000 Pa以下の圧力下で実施することがさらに好ましい。

上記の如くして得られたルテニウム膜は、後述の実施例から明らかなように、
5 純度および電気伝導性が高く、例えば、キャパシタの電極等に好適に使用することができる。

発明の効果

本発明によれば、良質の膜状の金属ルテニウムを得ることができる化学的気相
10 成長のためのルテニウム化合物およびそれを用いた化学気相成長方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。

15

実施例

合成例 1

ルテニウムカルボニル ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 2.1 gを窒素置換した200
mLフラスコ中に量り取り、50℃下で30分減圧処理を実施した。室温に戻し
20 た後に乾燥した窒素でフラスコを置換した。ここによく乾燥したトルエン100
mLと、蒸留精製した1,5-シクロオクタジエン60 mLを窒素雰囲気下で加
えた。溶液を100℃に加熱し、9時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒および未反
応シクロオクタジエンを蒸留にて留去し、残った粘性溶液を窒素中でシリカゲル
カラムをヘキサン展開溶媒で通過し、濃褐色部を採取した。溶媒を乾燥後、
25 3 Paにて減圧下、80℃で混合物を昇華し、黄色の針状結晶としてシクロオク
タジエニルトリカルボニルルテニウム0.8 gを得た（収率31%）。

合成例 2

窒素置換した300 mLフラスコ中で、トリメチルシリルクロライド11 gを

よく乾燥したテトラヒドロフラン 30 mL に溶解し、溶液を -78°C に冷却した。ここにシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液 (2.0 mol/L) 100 mL を窒素気流下で 1 時間掛けて滴下した。溶液を -78°C で 1 時間攪拌し、さらに 6 時間かけて室温に戻した。混合溶液中に析出した塩を窒素
5 雰囲気下で濾過により除き、溶液を蒸留することでトリメチルシリルシクロペンタジエン 8 g を得た。

窒素置換した 300 mL フラスコ中で、金属ナトリウム 0.5 g をよく乾燥したテトラヒドロフラン溶液に混合し、これを -78°C に冷却した。ここに上記で合成したトリメチルシリルシクロペンタジエン 2.5 g をテトラヒドロフラン 3
10 0 mL に溶解した溶液を窒素気流下で 1 時間かけて滴下して、さらに 3 時間攪拌しつつ室温まで昇温し、トリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液を得た。

これとは別に、窒素置換した 500 mL フラスコ中で、ジクロロ（シクロオクタジエニル）ルテニウム 5 g をよく乾燥したテトラヒドロフラン 200 mL に溶
15 解した。この溶液を -78°C に冷却し、ここに先に合成したトリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液を窒素気流下で 1 時間かけて滴下した。溶液は -78°C で 3 時間攪拌し、その後攪拌させながら 12 時間掛けて室温に戻した。溶液をアルゴンガス中で中性アルミナカラムを一度通して精製し、濃縮後、再度中性アルミナカラムにより分離・精製を行い、ピス（トリ
20 メチルシリルシクロペンタジエニル）ルテニウムを 0.9 g 得た（収率 13%）。

合成例 3

窒素置換した 100 mL フラスコ中で、金属ナトリウム 0.25 g をよく乾燥したテトラヒドロフランと混合し、 -78°C に冷却した。ここにトリメチルシリ
25 ルシクロペンタジエン 1.3 g をテトラヒドロフラン 30 mL に溶解した溶液を窒素気流下で 1 時間かけて滴下して、攪拌しつつ 3 時間かけて室温まで昇温し、トリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液を得た。

これとは別にシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液（2.0 mol/L）18 mLを用意した。

- さらにこれらとは別に、窒素置換した500 mLフラスコ中で、ジクロロ（1,5-シクロオクタジエニル）ルテニウム5 gをよく乾燥したテトラヒドロフラン200 mLに溶解した。この溶液を-78℃に冷却し、ここに先に調整したトリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液およびシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液のそれぞれを同時に窒素気流下で1時間かけて滴下した。溶液は-78℃で3時間攪拌し、その後攪拌させながら12時間かけて室温に昇温した。溶液をアルゴンガス中で中性アルミナカラムを一度通して精製し、濃縮後、再度中性アルミナカラムにより分離・精製を行い、トリメチルシリルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウムを0.23 g得た（収率4.3%）。

合成例 4

- ルテニウムカルボニル（ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ）2.1 gを200 mLフラスコ中に量り取り、40℃下で30分減圧処理を実施した。室温に戻した後に乾燥した窒素でフラスコを置換した。ここによく乾燥したトルエン100 mLと、蒸留精製した2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン40 mLを窒素雰囲気下で加えた。溶液を85℃にて環流し、9時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒および未反応2,3-ジメチルー1,3-ブタジエンを減圧にて除去し、残った粘性溶液を窒素中でカラムクロマトグラフィー（充填剤はシリカゲル、展開媒はヘキサン。）で精製し、濃褐色部を採取した。溶媒を乾燥後、130 Pa、80℃にて昇華精製し、黄色の針状結晶として2,3-ジメチルー1,3-ブタジエニルトリカルボニルルテニウム0.6 gを得た（収率42%）。

合成例 5

- ルテニウムカルボニル（ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ）2.1 gを窒素置換した200 mLオートクレーブ中に量り取り、40℃下で30分減圧処理を実施した。室温に戻した後に乾燥した窒素でオートクレーブを置換した。ここによく乾燥したトルエン100 mLと、ブタジエン50 mLを窒素雰囲気下で加えた。密閉した後、

混合物を80℃に加熱し、9時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒および未反応ブタジエンを蒸留で除去し、残った粘性溶液を窒素中でカラムクロマトグラフィー（充填剤はシリカゲル、展開媒はヘキサン。）で精製し、濃褐色部を採取した。溶媒を除去後、650Pa、90℃にて昇華精製し、黄色の針状結晶としてブタジエニルトリカルボニルルテニウム0.3gを得た（収率28%）。
5

合成例6

窒素置換した200mLナス型フラスコ中に2-シクロペンテン-1-オン10gを量り取り、トルエン100gに溶解した。窒素気流中、-78℃に冷却して、トリフルオロ酢酸0.1gを添加した。さらにトリフルオロメチルトリメチルシラン22gをトルエン50mLに溶解した溶液を2時間かけて滴下した。その後5時間攪拌した後、2時間かけて室温に戻した。
10

反応混合物を蒸留およびカラムクロマトグラフィー（充填剤はシリカゲル、展開媒はヘキサン／酢酸エチル混合溶媒（混合比＝8／1（容積比））により精製し、2-トリフルオロメチル-2-シクロペンテン-1-オールを得た（収量7.6g、収率42%）。
15

別の窒素置換した200mLフラスコ中で上記2-トリフルオロメチル-2-シクロペンテン-1-オールを5gと脱水エタノール100mLを混合し、窒素気流中-10℃に冷却した後、0.1規定塩酸10mLを1時間かけて滴下した。その後冷却を止め、攪拌しつつ3時間かけて室温に戻した。次いで50℃に加熱し、その温度において1時間攪拌を継続した後、室温まで冷却した。
20

反応混合物を飽和食塩水で洗浄し、その後蒸留およびカラムクロマトグラフィー（充填剤はシリカゲル、展開媒はヘキサン／酢酸エチル混合溶媒（混合比＝5／1（容積比））により精製し、トリフルオロメチル-1,3-シクロペンタジエンを得た（収量2.6g、収率60%）。
25

アルゴン置換した200mLフラスコ中によく乾燥したテトラヒドロフラン50mLを取り、その中に金属ナトリウム0.5gを投入し、-78℃に冷却した。ここに上記で合成したトリフルオロメチル-1,3-シクロペンタジエン2.5gをテトラヒドロフラン30mLに溶解した溶液を1時間かけて滴下して、さら

に3時間攪拌しつつ室温まで昇温し、トリフルオロメチルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液（濃度0.62mol/L）を得た。

これとは別に、アルゴン置換した500mLフラスコ中によく乾燥したテトラヒドロフラン200mLを取り、その中にジクロロ（シクロオクタジエニル）ルテニウム5gを投入し、よく混合し、懸濁状とした。この懸濁液をアルゴン気流中で-78℃に冷却し、ここに上記で合成したトリフルオロメチルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液15mLを1時間かけて滴下した。反応混合物をさらに-78℃で3時間攪拌し、その後攪拌しつつ12時間かけて室温に戻した。反応混合物につき、アルゴン気流中で中性アルミナカラムを一度通して精製し、濃縮後、再度中性アルミナカラムにより精製を行い、ビス（トリフルオロメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを0.2g得た（収率30%）。

合成例7

窒素置換した200mLナス型フラスコ中に1,3-シクロペンタジエニル-1-オール10gを量り取り、トルエン100gに溶解した。窒素気流中、-78℃に冷却して、1,3-ジメチル-2-ジフルオロイミダゾリジン25gをトルエン50mLで希釈した溶液を2時間かけて滴下した。その後5時間攪拌した後、2時間かけて室温に戻した。

反応混合物を蒸留およびカラムクロマトグラフィー（充填剤はシリカゲル、展開媒はヘキサン/酢酸エチル混合溶媒（混合比=5/1（容積比））により精製し、フルオロシクロペンタジエンを得た（収量4.1g、収率40%）。

アルゴン置換した200mLフラスコ中によく乾燥したテトラヒドロフラン50mLを取り、その中に金属ナトリウム0.5gを投入し、-78℃に冷却した。ここに上記で合成したフルオロシクロペンタジエン2.1gをテトラヒドロフラン30mLに溶解した溶液を1時間かけて滴下して、さらに3時間攪拌しつつ室温まで昇温し、フルオロシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液（濃度0.59mol/L）を得た。

これとは別に、アルゴン置換した500mLフラスコ中によく乾燥したテトラ

ヒドロフラン200mLを取り、その中にジクロロ（シクロオクタジエニル）ルテニウム5gを投入し、よく混合し、懸濁状とした。この懸濁液をアルゴン気流中で -78°C に冷却し、ここに上記で合成したフルオロシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液14mLを1時間かけて滴下した。反応混合物をさらに -78°C で3時間攪拌し、その後攪拌しつつ12時間かけて室温に戻した。反応混合物につき、アルゴン気流中で中性アルミナカラムを一度通して精製し、濃縮後、再度中性アルミナカラムにより精製を行い、ピス（フルオロシクロペンタジエニル）ルテニウムを0.4g得た（収率8.4%）。

合成例8

10 アルゴン置換した100mLナスフラスコ中でトリフルオロ酢酸9.7gをエタノール30mLに溶解し、ここに水酸化ナトリウム3.4gを添加して、室温にて2時間攪拌した。

一方、別のアルゴン置換した500mL三口フラスコ中で、塩化ルテニウム3水和物5gをメタノール100mLに溶解した。この溶液を 0°C に冷却し、上記で調製したトリフルオロ酢酸と水酸化ナトリウムとエタノールの溶液の全量を1時間かけて滴下し、さらに攪拌しつつ3時間かけて室温まで昇温した。

この反応混合物を1L分液漏斗中に取り、これにエチルエーテルを200mL添加し、0.1規定塩酸で2回洗浄し次いで飽和食塩水で2回洗浄した。その後エーテル溶液を減圧にて除去し、トリフルオロ酢酸ルテニウム（ $\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_3$ ）3.9gを得た（収率46%）。

合成例9

アルゴン置換した100mLナスフラスコ中で2-エチルヘキサン酸12.2gをエタノール30mLに溶解し、ここに水酸化ナトリウム3.4gを添加して、室温にて2時間攪拌した。

25 一方、別のアルゴン置換した500mL三口フラスコ中で、塩化ルテニウム3水和物5gをメタノール100mLに溶解した。この溶液を 0°C に冷却し、上記で調製した2-エチルヘキサン酸と水酸化ナトリウムとエタノールの溶液の全量を1時間かけて滴下し、さらに攪拌しつつ3時間かけて室温まで昇温した。

この反応混合物を1 L分液漏斗中に取り、これにエチルエーテルを200 mL添加し、0.1規定塩酸で2回洗浄し次いで飽和食塩水で2回洗浄した。その後エーテル溶液を減圧にて除去し、2-エチルヘキサン酸ルテニウム ($\text{Ru}(\text{OC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$) 5.8 gを得た(収率53%)。

5 合成例10

アルゴン置換した200 mLフラスコ中にルテニウムカルボニル ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 2.1 gを量り取り、25℃において30分間減圧下においた。ついで乾燥したアルゴンを導入し、常圧とした後、よく乾燥したトルエン100 mLと、蒸留精製したシクロペンタジエン60 mLを加えた。アルゴン気流下、溶液を90℃に加熱し、4時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒および未反応シクロペンタジエンを減圧にて除去し、赤褐色ペースト状の反応混合物を得た。この反応混合物をアルゴン中でペンタンに溶解させ、不溶物を濾別した後、アルゴン雰囲気下で中性アルミナカラムに通して精製し、黄色のフラクションを採取した。次いで、溶媒を減圧にて除去し、次いで133 Pa、80℃において昇華し、黄色の針状結晶としてシクロペンタジエニルトリカルボニルルテニウムを0.15 g得た。

次いで、アルゴン置換した100 mLオートクレーブ中に、上記で調製したシクロペンタジエニルトリカルボニルルテニウム0.8 gを乾燥したトルエン50 mLに溶解した溶液を入れた。オートクレーブに水素を5 MPaの圧力で加え、120℃で5時間攪拌した。攪拌停止後、室温に戻した後水素を放出して、反応混合物をアルゴンによる圧送にて取り出した。溶媒を減圧にて除去し、塩化メチレン/ヘキサン混合溶媒(混合比=1/20(容積比))を用いて再結晶を行い、シクロペンタジエニルルテニウムテトラヒドリド0.3 gを得た(収率12%)。

合成例11

アルゴン置換した200 mLフラスコ中にルテニウムカルボニル ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 2.1 gを量り取り、25℃において30分間減圧下においた。次いで乾燥したアルゴンを導入し、常圧とした後、よく乾燥したトルエン100 mLと、蒸留精製した2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン30 mLを加えた。ア

ルゴン気流下、溶液を90℃に加熱環流し、4時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒および未反応2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエンを減圧にて除去し、赤褐色ペースト状反応混合物を得た。この反応混合物をアルゴン中でペンタンに溶解させ、不溶物を濾別した。この溶液部をアルゴン雰囲気下で中性アルミナカラムに通して精製し、黄色のフラクションを採取した。その後溶媒を減圧にて除去し、次いで133Pa、80℃において昇華し、黄色の針状結晶として2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエニルトリカルボニルルテニウムを0.13g得た。

次いで、アルゴン置換した100mLオートクレーブ中に、上記で調製した2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエニルトリカルボニルルテニウム0.8gをトルエン50mLに溶解した溶液を入れた。オートクレーブに水素を5MPaの圧力で加え、120℃で5時間攪拌した。攪拌停止後、室温に戻した後水素を放出して、反応混合物をアルゴンによる圧送にて取り出した。溶媒を減圧にて除去し、塩化メチレン／ヘキサン混合溶媒（混合比＝1／20（容積比））を用いて再結晶を行い、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエニルルテニウムテトラヒドリド0.3gを得た。

以下の実施例において、比抵抗はナブソン社製探針抵抗率測定器、形式「RT-80/RG-80」により測定した。膜厚はフィリップス社製斜入射X線分析装置、形式「X'Pert MRD」により測定した。ESCAスペクトルは日本電子（株）製形式「JPS80」にて測定した。また密着性の評価は、JISK-5400に準拠して基盤目テープ法によった。

実施例1

合成例1にて得られたシクロオクタジエニルトリカルボニルルテニウム0.1gをアルゴンガス中で石英製ボート型容器に量り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流方向側近傍に石英基板を置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを250mL/minの流量にて30分流した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量3vol%）を100mL/minの流量で流し、さらに系内を1,333Paにし、反応容器を180℃に30分加熱した。ポー

ト型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、 1.01×10^{-3} kPa で水素・窒素混合ガス（水素 3 %）を 500 mL/min の流量で流し、反応容器を 350°C に上昇させ、そのまま 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

- 5 この膜の膜厚は 450 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察されなかった。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で抵抗率を測定したところ、 $20 \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、ここで形成された Ru 膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、
- 10 基板と Ru 膜との剥離は全く見られなかった。さらに、この膜の膜密度は 12.2 g/cm^3 であった。

実施例 2

- 合成例 1 にて得られたシクロオクタジエニルトリカルボニルルテニウム 0.1 g をアルゴンガス中で石英製ポート型容器に量り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流方向側近傍に石英基板を置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 30 mL/min の流量で流し、さらに系内を 80 Pa にし、反応容器を 170°C に 40 分加熱した。ポート型容器
- 20 からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、 1.01×10^{-3} kPa で水素・窒素混合ガス（水素 3 %）を 500 mL/min の流量で流し、反応容器を 350°C に上昇させ、そのまま 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は 730 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察されなかった。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で抵抗率を測定したところ、 $17 \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、ここで形成された R
- 25

u 膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板と Ru 膜との剥離は全く見られなかった。さらに、この膜の膜密度は 11.2 g/cm^3 であった。

実施例 3

- 5 上記合成例 2 で得られたビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ルテニウム 0.1 g をアルゴンガス中で石英製ボート型容器に量り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流方向側近傍に石英基板を置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 50 mL/min の流量
- 10 で流し、さらに系内を $1,333 \text{ Pa}$ にし、反応容器を 170°C に 30 分加熱した。ボート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、 101.3 kPa で水素・窒素混合ガス（水素 3 %）を 500 mL/min の流量で流し、反応容器を 350°C に上昇させ、そのまま 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得
- 15 られた。この膜の膜厚は 350 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察されなかった。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で抵抗率を測定したところ、 $15 \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、こ
- 20 で形成された Ru 膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板と Ru 膜との剥離は全く見られなかった。さらに、この膜の膜密度は 11.8 g/cm^3 であった。

実施例 4

- 25 上記合成例 3 で得られたトリメチルシリルシクロペンタジエニル（シクロペンタジエニル）ルテニウム 0.1 g をアルゴンガス中で石英製ボート型容器に量り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流方向側近傍に石英基板を置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 50 mL/min の流量で流し、さらに系内を $1,333 \text{ Pa}$ にし、反応容器を 170°C に 30 分加熱した。ボート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、 101.3 kPa で水素・窒素混合ガス（水素 3 %）を 500 mL/min の流量で流し、反応容器を 350°C に上昇させ、そのまま 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は 350 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察されなかった。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で抵抗率を測定したところ、 $15 \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、ここで形成された Ru 膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板と Ru 膜との剥離は全く見られなかった。さらに、この膜の膜密度は 11.8 g/cm^3 であった。

L/minの流量で流し、さらに系内を1, 333 Paにし、反応容器を170℃に30分加熱した。ポート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、101.3 kPaで水素・窒素混合ガス（水素3%）を500 mL/minの流量で流し、
5 反応容器を350℃に上昇させ、そのまま1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は380 Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察されなかった。また、
10 この金属ルテニウム膜を4端子法で抵抗率を測定したところ、45 μΩ cmであった。また、ここで形成されたRu膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板とRu膜との剥離は全く見られなかった。さらに、この膜の膜密度は11.7 g/cm³であった。

実施例 5

15 合成例4にて得られた2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエニルトリカルボニルルテニウム0.1 gをアルゴンガス中で石英製ポート型容器に量り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流方向側近傍に石英基板を置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを250 mL/minの流量にて30分流した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量3 vol%）を100 mL/min
20 nの流量で流し、さらに系内を130 Paにし、反応容器を180℃に30分加熱した。ポート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、101.3 kPaで水素・窒素混合ガス（水素3%）を500 mL/minの流量で流し、反応容器を350℃に上昇させ、そのまま1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜
25 が得られた。この膜の膜厚は450 Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察されなかった。また、この金属ルテ

ニウム膜を4端子法で抵抗率を測定したところ、 $14.3 \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、ここで形成されたRu膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板とRu膜との剥離は全く見られなかった。さらに、この膜の膜密度は $12.3 \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

5 実施例6

合成例5にて得られたブタジエニルトリカルボニルルテニウム0.1gをアルゴンガス中で石英製ボート型容器に量り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流方向側近傍に石英基板を置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを $250 \text{mL}/\text{min}$ の流量にて30分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量3vol%）を $100 \text{mL}/\text{min}$ の流量で流し、さらに系内を 130Pa にし、反応容器を 120°C に30分加熱した。ボート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、 101.3kPa で水素・窒素混合ガス（水素3%）を $500 \text{mL}/\text{min}$ の流量で流し、反応容器を 350°C に上昇させ、そのまま1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は 450\AA であった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280eV と 284eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また炭素に基づくピークは観察されなかった。また、この金属ルテニウム膜を4端子法で抵抗率を測定したところ、 $14.9 \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、ここで形成されたRu膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板とRu膜との剥離は全く見られなかった。さらに、この膜の膜密度は $12.0 \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

比較例1

25 実施例3において、ピストリメチルシリルシクロペンタジエニルルテニウムの代わりに市販のビスエチルシクロペンタジエニルルテニウムを用い、反応容器の加熱温度を 300°C とした他は実施例3と同様にして実施し、厚さ 600\AA の膜を得た。この膜をESCAにより分析した所、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピーク

が280 eVと284 eVに観察され、金属ルテニウムであることが分かった。この金属ルテニウム膜の抵抗率を4探針法により測定したところ、 $125 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。また、ここで形成されたRu膜につき、基板との密着性を碁盤目テープ法によって評価したところ、碁盤目100個中、100個が剥離してしまった。さらに、この膜の膜密度は 11.2 g/cm^3 であった。

実施例7

石英製筒状反応容器内に、合成例6にて得られたビス（トリフルオロメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム0.1 gを入れた石英製ポート型容器および石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ポート型容器側から窒素ガスを250 mL/minの流量にて30分流した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量3 vol %）を30 mL/minの流量で流し、さらに系内を6,700 Paに減圧し、反応容器を300℃に加熱した。ポート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が見られた。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで101.3 kPaにて水素・窒素混合ガス（水素3 vol %）を500 mL/minの流量で流しつつ、反応容器を400℃に昇温し1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は550 Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を4端子法で比抵抗を測定したところ、 $23 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.2 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

実施例8

実施例7において、基板としてシリコン熱酸化膜を表面に有する基板（Electronics & Materials社製、商品名「Th-SiO₂」シリーズ、SiO₂膜厚500 Å）を使用した他は実施例7と同様にして実施し、

膜厚 540 \AA の金属光沢を有する膜を得た。

この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4
5 端子法で比抵抗を測定したところ、 $20 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この膜の膜密度は 12.4 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

実施例 9

10 石英製筒状反応容器内に、合成例 7 で得られたビス（フルオロシクロペンタジエニル）ルテニウム 0.1 g を入れた石英製ボート型容器および石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水
15 素含量 3 vol\% ）を 50 mL/min の流量で流し、さらに系内を $1,300 \text{ Pa}$ に減圧し、反応容器を 200°C に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が 30 分で 400 \AA の厚みに堆積された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて水素・窒素混合ガス（水素 3 vol\% ）を 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 400°C に昇温し 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得ら
20 れた。

この膜の膜厚は 380 \AA であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、 Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $18 \mu\Omega\text{cm}$
25 m であった。この膜の膜密度は 12.3 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

実施例 10

実施例9において、基板としてシリコン熱酸化膜を表面に有する基板 (Electronics & Materials社製、商品名「Th-SiO₂」シリーズ、SiO₂膜厚500Å)を使用した他は実施例9と同様にして実施し、膜厚390Åの金属光沢を有する膜を得た。

- 5 この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280eVと284eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を4端子法で比抵抗を測定したところ、18μΩcmであった。この膜の膜密度は12.4g/cm³であった。
- 10 また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

実施例11

- 石英製筒状反応容器内に、合成例8で得られたトリフルオロ酢酸ルテニウム0.1gを入れた石英製ボート型容器および石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを250mL/minの流量にて30分
- 15 分流した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量3vol%）を50mL/minの流量で流し、さらに系内を1,300Paに減圧し、反応容器を250℃に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が30分で480Åの厚みに形成された。
- 20 乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで101.3kPaにて水素・窒素混合ガス（水素3vol%）を500mL/minの流量で流しつつ、反応容器を500℃に昇温し1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

- この膜の膜厚は410Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280eVと284eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。
- 25 また、この金属ルテニウム膜を4端子法で比抵抗を測定したところ、45μΩcmであった。この膜の膜密度は12.0g/cm³であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

実施例 1 2

石英製筒状反応容器内に、合成例 9 で得られた 2-エチルヘキサン酸ルテニウム 0.1 g を入れた石英製ボート型容器および石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 30 mL/min の流量で流し、さらに系内を 1,300 Pa に減圧し、反応容器を 300℃ に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が 30 分で 530 Å の厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて水素・窒素混合ガス（水素 3 vol %）を 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 500℃ に昇温し 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 400 Å であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、 $49 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。この膜の膜密度は 11.9 g/cm^3 であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

実施例 1 3

石英製筒状反応容器内に、上記合成例 10 で得られたシクロペンタジエニルルテニウムテトラヒドリド 0.1 g を入れた石英製ボート型容器および石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英性ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol %）を 50 mL/min の流量で流し、さらに系内を 650 Pa に減圧し、反応容器を 300℃ に加熱した。ボート型容器からミストが発生

し、同時に石英基板に堆積物が30分で580 Åの厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで101.3 kPaにて水素・窒素混合ガス（水素3 vol %）を500 mL/minの流量で流しつつ、反応容器を350℃に昇温し1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は500 Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を4端子法で比抵抗を測定したところ、17 μΩ cmであった。この膜の膜密度は12.6 g/cm³であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、基盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

実施例 14

石英製筒状反応容器内に、上記合成例10で得られたシクロペンタジエニルルテニウムテトラヒドリド0.1 gを入れた石英製ボート型容器および石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英製ボート型容器側から窒素ガスを250 mL/minの流量にて30分流した。その後反応容器中に窒素ガスを50 mL/minの流量で流し、さらに系内を650 Paに減圧し、反応容器を150℃に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が30分で460 Åの厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで101.3 kPaにて窒素ガスを500 mL/minの流量で流しつつ、反応容器を400℃に昇温し1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は380 Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を4端子法で比抵抗を測定したところ、18.1 μΩ cmであった。この膜の膜密度は12.1 g/cm³であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

実施例 15

石英製筒状反応容器内に、上記合成例 11 で得られた 2, 3-ジメチルー 1, 3-ブタジエニルルテニウムテトラヒドリド 0.1 g を入れた石英製ボート型容器および石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英製ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に窒素ガスを 50 mL/min の流量で流し、さらに系内を 650 Pa に減圧し、反応容器を 150℃ に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英
10 基板に堆積物が 30 分で 490 Å の厚みに形成された。

乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで 101.3 kPa にて窒素ガスを 500 mL/min の流量で流しつつ、反応容器を 400℃ に昇温し 1 時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は 410 Å であった。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、Ru_{3d} 軌道に帰属されるピークが 280 eV と 284 eV に観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。
また、この金属ルテニウム膜を 4 端子法で比抵抗を測定したところ、13 μΩ cm であった。この膜の膜密度は 12.6 g/cm³ であった。

また、ここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。
20

実施例 16

石英製筒状反応容器内に、上記合成例 11 で得られた 2, 3-ジメチルー 1, 3-ブタジエニルルテニウムテトラヒドリド 0.1 g を入れた石英製ボート型容器および石英基板をセットした。室温下で反応容器内に石英製ボート型容器側から窒素ガスを 250 mL/min の流量にて 30 分流通した。その後反応容器中に水素・窒素混合ガス（水素含量 3 vol%）を 50 mL/min の流量で流し、さらに系内を 650 Pa に減圧し、反応容器を 180℃ に加熱した。ボート型容器からミストが発生し、同時に石英基板に堆積物が 30 分で 470 Å の厚みに形
25

成された。

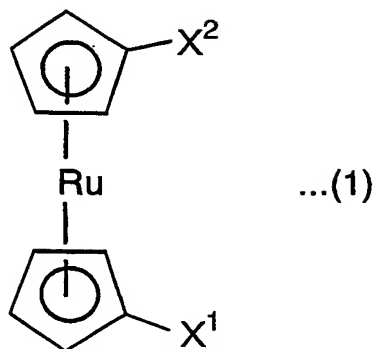
乾燥窒素ガスを導入して常圧に戻し、次いで101.3 kPaにて水素・窒素混合ガス（水素含量3 vol%）を500 mL/minの流量で流しつつ、反応容器を350℃に昇温し1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。

この膜の膜厚は410 Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず金属ルテニウムであることが判った。また、この金属ルテニウム膜を4端子法で比抵抗を測定したところ、15.8 μΩ cmであった。この膜の膜密度は12.6 g/cm³であった。

またここで形成されたルテニウム膜につき、碁盤目テープ法によって密着性を評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

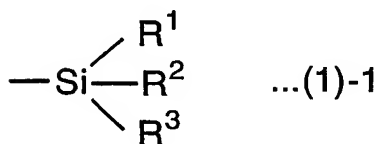
請 求 の 範 囲

1. 下記式 (1)



5

ここで、 X^1 および X^2 は、互に独立に、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基または下記式 (1) - 1

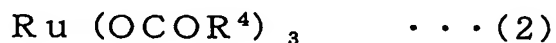


10

ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互に独立に、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である、

で表される基である、但し X^1 および X^2 が共に水素原子であることはない、

15 で表される化合物、下記式 (2)



ここで、 R^4 はトリフルオロメチル基または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、3つの R^4 は互に同一であっても異なってもよい、

で表される化合物、下記式 (3)



ここで、Yはシクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘプタジエ

ニル、シクロオクタジエニル、ブタジエニルまたは2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエニル基である、

で表される化合物および下記式(4)



- 5 ここで、Yの定義は上記式(3)に同じであり、Lはカルボニル基、メチル基またはエテニル基であり、nは1～4の整数でありそしてmは0～2の整数である、但し $n+m=3$ または4であり、mが2のときは2つのLは同一でも異なってもよい、

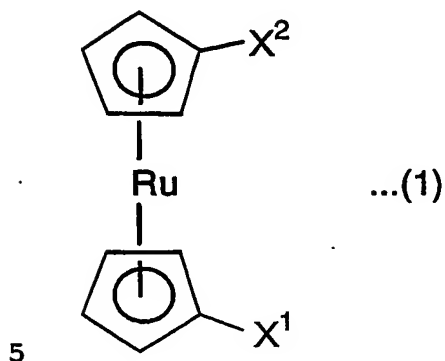
- 10 で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる、化学的気相成長のためのルテニウム化合物。

2. 請求項1のルテニウム化合物から化学的気相成長法により金属ルテニウム膜を製造する方法。

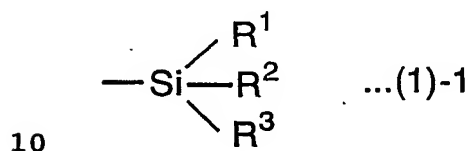
補正書の請求の範囲

[2004年3月25日(25.03.2004)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
1は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) 下記式 (1)



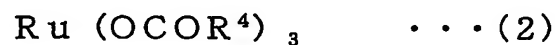
ここで、 X^1 および X^2 は、互に独立に、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基または下記式 (1)-1



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互に独立に、炭素数1～10の炭化水素基である、

で表される基である、但し X^1 および X^2 が共に水素原子であることはない、

15 で表される化合物、下記式 (2)



ここで、 R^4 はトリフルオロメチル基または炭素数1～10の炭化水素基であり、3つの R^4 は互に同一であっても異なってもよい、

で表される化合物および下記式 (4)

20 $\text{YRuH}_n\text{L}_m \quad \dots (4)$

ここで、Yはシクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘプタジエ

ニル、シクロオクタジエニル、ブタジエニルまたは 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基であり、L はカルボニル基、メチル基またはエテニル基であり、n は 1 ~ 4 の整数でありそして m は 0 ~ 2 の整数である、但し $n + m = 3$ または 4 であり、m が 2 のときは 2 つの L は同一でも異なってもよい、

- 5 で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物からなる、化学的気相成長のためのルテニウム化合物。

2. 請求項 1 のルテニウム化合物から化学的気相成長法により金属ルテニウム膜を製造する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C23C16/18, C07C11/12, C07C13/263, C07C53/124, C07C53/18										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C23C16/18, C07C11/12, C07C13/263, C07C53/124, C07C53/18										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 16%;">1922-1996</td> <td style="width: 33%;">Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td style="width: 18%;">1996-2003</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2003</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2003</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA FILE (STN)										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	JP 2002-212112 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. No. [0019]; table 2 (Family: none)	1, 2								
A	JP 11-35589 A (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Full text & US 6207232 B1	1, 2								
A	JP 2002-231656 A (Hitachi, Ltd.), 16 August, 2002 (16.08.02), Claim 11 & US 2002/102826 A1	1, 2								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 09 December, 2003 (09.12.03)	Date of mailing of the international search report 24 December, 2003 (24.12.03)									
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer									
Facsimile No.	Telephone No.									

International application No.
PCT/JP03/11848

PCT/JP03/11848

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-145892 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims (Family: none)	1,2
A	EP 717451 A2 (NIPPON OIL CO., LTD.), 19 June, 1996 (19.06.96), Page 9, lines 38 to 53 & JP 8-167728 A Par. No. [0020] & US 5620531 A	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11848

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

To use an organic ruthenium compound in chemical vapor deposition is known because it is disclosed in the document (JP 11-35589 A (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99)). This matter cannot hence be considered to be a technical feature contributing to the prior art. Consequently, using each of the ruthenium compound of the formula (1), ruthenium compound of the formula (2), ruthenium compound of the formula (3), and ruthenium compound of the formula (4), in chemical vapor deposition is considered to be a technical feature. On the other hand, the ruthenium compound of the formula (1), ruthenium compound of the formula (2), ruthenium compound of the formula (3), and ruthenium (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11848

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

compound of the formula (4) have no common skeletons.

Therefore, these groups of inventions are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/11848

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/18, C07C11/12, C07C13/263, C07C53/124, C07C53/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/18, C07C11/12, C07C13/263, C07C53/124, C07C53/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAファイル (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-212112 A (田中貴金属工業株式会社) 2002.07.31 請求の範囲、[0019]、表2、(ファミリーなし)	1,2
A	JP 11-35589 A (株式会社高純度化学研究所) 1999.02.09 全文、& US 6207232 B1	1,2
A	JP 2002-231656 A (株式会社日立製作所) 2002.08.16 請求項11、& US 2002/102826 A1	1,2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-145892 A (田中貴金属工業株式会社) 2002.05.22 特許請求の範囲、(ファミリーなし)	1,2
A	EP 717451 A2 (NIPPON OIL CO., LTD.) 1996.06.19 第9頁第38-53行、& JP 8-167728 A、[0020]、& US 5620531 A	1,2

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

文献(JP 11-35589 A (株式会社高純度化学) 1999.02.09)に記載されているとおり、有機ルテニウム化合物を化学的気相成長に用いることは公知であるから、この点を先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることができない。よって、式(1)のルテニウム化合物、式(2)のルテニウム化合物、式(3)のルテニウム化合物、式(4)のルテニウム化合物のそれぞれの化合物を化学的気相成長に用いることが、技術的特徴と認められる。一方、式(1)のルテニウム化合物、式(2)のルテニウム化合物、式(3)のルテニウム化合物、式(4)のルテニウム化合物は、共通する骨格を有していない。したがって、これら一群の発明は単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。